

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 467 165 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91111127.6**

(51) Int. Cl.⁵: **C01F 11/02, B01F 17/00,
C09C 1/02**

(22) Anmeldetag: **04.07.91**

(30) Priorität: **06.07.90 DE 4021525**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.01.92 Patentblatt 92/04

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR LI LU NL

(71) Anmelder: **Walhalla-Kalk Entwicklungs- und
Vertriebsgesellschaft mbH
Donaustauer Strasse 207
W-8400 Regensburg(DE)**

(72) Erfinder: **Schuster, Georg, Dipl.-Ing. FH
Hauptstrasse 63
W-8409 Tegernheim(DE)
Erfinder: Kästle, Hans-Hartwig, Dipl.-Ing. FH
Lerchenbuckl 31
W-8411 Laub.(DE)**

(74) Vertreter: **Patentanwälte Beetz sen. - Beetz
jun. Timpe - Siegfried - Schmitt-Fumian-
Mayr
Steinsdorfstrasse 10
W-8000 München 22(DE)**

(54) **Sedimentationsstabile Feststoffsuspensionen und ihre Herstellung und Verwendung.**

(57) Die Erfindung betrifft sedimentationsstabile wäßrige Feststoffsuspensionen und insbesondere Kalkmilch auf der Basis wäßriger Suspensionen von Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$, die als Stabilisierungsmittel gegen Sedimentation Wasserglas, bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 8 Masse-%, gerechnet als festes, 17 bis 20 Masse-% Wasser enthaltendes Wasserglas und bezogen auf die Masse des Feststoffs der Suspension, enthalten und Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung sowie trockene Feststoffgemische mit Stabilisatorzusatz.

Im Fall der Kalkmilchherstellung kann der Zusatz des Wasserglases sowohl vor oder beim Löschen von gebranntem Kalk als auch vor oder nach dem Einmischen von Calciumhydroxid in das Ansetzwasser erfolgen.

Erfindungsgemäß stabilisierte Suspensionen wie Kalkmilch sind, auch bei niedrigen Temperaturen, über eine Lagerzeit von mindestens 5 Wochen sedimentationsstabil, wobei maximal 5 % Serum gebildet werden. Selbst nach längerer Lagerzeit ohne mechanische Mischbehandlung läßt sich eine entsprechende Kalkmilch zur Verwendung einfach und schnell aufrühren.

Die Erfindung ist entsprechend mit außerordentlichen verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Vorteilen verbunden, da die Investitionskosten für Rühr- bzw. Mischeinrichtungen und eine mechanische Mischbehandlung zum Aufrühren nicht während der gesamten Lagerzeit erforderlich ist.

Die Erfindung führt insbesondere zu einer hohen Energieeinsparung.

EP 0 467 165 A1

Die Erfindung betrifft sedimentationsstabile wäßrige Feststoffsuspensionen, insbesondere gelöschten Kalk und Kalkmilch, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung sowie hierzu geeignete Feststoffgemische mit Stabilisierungsmittel.

In der industriellen Technik werden zahlreiche Arten von Feststoffpartikeln aus organischen und anorganischen bzw. mineralischen Stoffen in feindisperser Form in wäßrigen Suspensionen eingesetzt. Beispiele hierfür sind Bentonitsuspensionen, die auch Kalk enthalten können und die in erheblichem Umfang insbesondere in der Bohrtechnik verwendet werden, ferner Suspensionen von Pigmenten, beispielsweise von anorganischen bzw. mineralischen Pigmenten, wie Titanweiß, Zinkweiß, Siliciumdioxid, Eisenoxidschwarz, Manganschwarz, Ruß, Mennige, Berliner Blau oder Chromoxidgrün, und von natürlichen oder synthetisch hergestellten organischen Pigmenten, wie Sepia, Indigo, Metallkomplexpigmente undgl.. Solche Pigmentsuspensionen werden z.B. zum Färben von Lacken, Papier, Textilien, Zement oder Beton, als Anstrichmittel sowie etwa als Druckfarben verwendet.

Aufgrund der durchwegs sehr kleinen Partikelgröße im Mikrometerbereich oder darunter unterliegen wäßrige Suspensionen solcher Feststoffe ohne besondere Vorkehrungen chemischer oder physikalischer Art, z.B. Rühren, einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Sedimentation, wobei in vielen Fällen entsprechende Sedimente nicht mehr oder nicht mehr vollständig resuspendierbar sind.

Ein besonders wichtiges Beispiel einer sedimentationsgefährdeten Feststoffsuspension ist Kalkmilch, die in großtechnischem Maßstab aus gebranntem Kalk (CaO) oder Dolomitkalk durch Löschen mit Wasser bzw. durch Suspendieren von gelöschtem Kalk, der auch als Kalkhydrat, Weißkalkhydrat bzw. Calciumoxidhydrat bezeichnet wird, oder von Dolomitkalkhydrat in Wasser hergestellt wird. Kalkmilch stellt entsprechend eine wäßrige Suspension dar, die im wesentlichen aus Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) besteht. Übliche Nebenbestandteile sind Mg(OH)_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 und Al_2O_3 , die gewöhnlich in Mengen unter 1 Masse-%, bezogen auf die Trockenmasse des gelöschten Kalks, vorliegen. Kalkmilch wird insbesondere für Neutralisations- und Fällungsreaktionen verwendet.

Gelöschter Kalk bzw. Kalkmilch sind technisch wichtige Produkte, die auf zahlreichen Anwendungsgebieten in großen Mengen eingesetzt werden, z.B. als Düngemittel, Bindemittel für Anstrichpigmente, zur Küpenfärberei, zur Abwasseraufbereitung, zur Trinkwasseraufbereitung und Abgasreinigung sowie zur Mörtelherstellung.

Dazu wird Kalkmilch entweder aus trockenen Kalkprodukten durch Löschen und/oder durch Suspendieren vor Ort hergestellt oder als gebrauchsfertige, 20-bis 40-%ige Suspension bezogen. Kalksuspensionen werden meist nach Verdünnung als 3 bis 20-%ige Suspension bei den genannten Prozessen eingesetzt.

Da der gebrannte Kalk vor dem Löschen fein vermahlen wird, liegt auch der gelöschte Kalk in Form eines sehr feinen Pulvers vor, dessen Hauptanteil üblicherweise eine Teilchengröße im Bereich von etwa 1 bis etwa 35 μm aufweist. Entsprechende Kalkmilchsuspensionen unterliegen daher einer sehr starken Sedimentation, wobei die gebildeten Sedimente nach mehreren Tagen auch durch starke Misch- bzw. Rührbehandlung praktisch nicht mehr vollständig resuspendierbar sind. Aus diesem Grund werden Kalkmilchbehälter bei Kalkanlagen, in welchen Kalksuspensionen aus Festprodukten hergestellt werden, grundsätzlich mit Rührwerken oder anderen Mischeinrichtungen ausgerüstet, die im Dauerbetrieb betrieben werden. Bei Kalkmilchbehältern, in welchen gebrauchsfertige, 20-bis 40-%ige Kalkmilch gelagert wird, werden die Rührwerke bzw. Mischeinrichtungen intermittierend betrieben. Die Dauer der Umwälzung beträgt aber immer noch mindestens 4 bis 6 h pro Tag. Abgesehen von den Investitionskosten für die Rührwerke sind die damit verbundenen Energiekosten beträchtlich. Beispielsweise ist für einen 2- m^3 -Rührwerksbehälter ein Rührwerk mit einer Leistung von 0,8 bis 1,2 kW im Dauerbetrieb erforderlich. Für einen 20- m^3 -Kalkmilchbehälter ist eine Rührwerksleistung von etwa 7 bis 10 kW erforderlich, was einem jährlichen Energieaufwand von mehr als 60 MWh entspricht. Dies bedeutet, daß auch bei intermittierendem Betrieb mehr als 10 MWh Energie jährlich verbraucht werden.

Die Sedimentationsverhinderung durch Rühren stellt daher einen wesentlichen Kostenfaktor dar, der den Preis der Kalkmilch in erheblichem Maße, und vor allem proportional der Lagerzeit, erhöht.

Es ist bekannt, daß durch Naßvermahlung von Kalkhydrat sedimentationsstabile Kalksuspensionen hergestellt werden können. Diese Verfahrensweise hat jedoch besonders zwei gravierende Nachteile:

1. Die Naßvermahlung erfordert einen erheblichen Energieaufwand;
2. durch Naßvermahlung können nur Konzentrationen bis maximal 20 % erzielt werden.

Da bekanntermaßen Kalksuspensionen von bis zu 40 % hergestellt und transportiert werden, bedeutet das für die genannte sedimentationsstabile Kalkmilch eine Verdoppelung der anfallenden Fracht- und Behälterkosten. Hinzu kommt, daß durch die Naßvermahlung aufgrund der erheblichen Zerkleinerung der Partikel die Korngrößen und ihre Verteilung verändert werden.

Die resultierenden Partikelgrößen sind so klein, daß, unterstützt durch die gegenseitige Wechselwirkung der Partikel, praktisch keine Sedimentation mehr auftritt.

Eine weitere Möglichkeit, sedimentationsstabile Kalkmilch herzustellen, besteht im Einsatz hoher Rühr-energien, z.B. mittels Dissolver. So hergestellte Kalkmilch ist mit den gleichen, oben genannten Nachteilen behaftet, da auch bei diesem Verfahren eine erhebliche Zerkleinerung der Partikel resultiert, so daß auch hier nicht von einer Sedimentationsstabilisierung im eigentlichen Sinne gesprochen werden kann.

5 Ähnliche Probleme liegen auch bei anderen großtechnisch hergestellten und verwendeten wäßrigen Feststoffsuspensionen vor.

Es bestand daher ein großes Bedürfnis, diesen Nachteilen abzuweichen und Mittel bereitzustellen, mit denen die Sedimentation von wäßrigen Feststoffsuspensionen und insbesondere von Kalkmilch verhindert bzw. erheblich zurückgedrängt werden kann.

10 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, zumindest weitgehend sedimentationsstabile wäßrige Feststoffsuspensionen, insbesondere Kalkmilch, und Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung sowie entsprechende Stabilisierungsmittel enthaltende trockene Feststoffgemische, besonders auf der Basis von Kalkprodukten wie Calciumhydroxid, anzugeben.

Die Aufgabe wird anspruchsgemäß gelöst.

15 Die abhängigen Ansprüche betreffen vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung.

Die Erfindung beruht auf der völlig überraschenden Feststellung, daß die Sedimentation von wäßrigen Suspensionen organischer und anorganischer bzw. mineralischer Feststoffe und besonders von Kalkmilch bereits durch Zusatz geringer Mengen Wasserglas weitgehend verhindert werden kann, ohne daß ein dem Stand der Technik entsprechender Rühr- oder Mischaufwand erforderlich ist.

20 Abgesehen von der dadurch erzielten Einsparung von Rühr- oder Mischeinrichtungen für solche Feststoffsuspensionen und der damit verbundenen erheblichen Energieeinsparung eröffnet die Erfindung zugleich die Möglichkeit, derartige Suspensionen in Kleingebinden, Containern, Fässern etc. bereitzustellen und auf diese Weise für Kleinverbraucher die umständliche Handhabung von Mischeinrichtungen zu vermeiden.

25 Die mit dem Einsatz von Wasserglas verbundenen Kosten sind aufgrund der geringen Gesteungskosten sehr niedrig. Zudem sind Wasserglassorten verschiedener Spezifikationen in großen Mengen verfügbar.

Hinzu kommt, daß in DE aufgrund der Trinkwasserzusatzverordnung ein Wasserglaszusatz bis zu einer Konzentration von 50 mg SiO_2/l zugelassen ist, so daß entsprechende stabilisierte Produkte aufgrund ihres 30 weit geringeren Silicatgehalts z.B. auch auf dem Sektor der Lebensmitteltechnologie eingesetzt werden können.

Die erfindungsgemäßen sedimentationsstabilen wäßrigen Suspensionen von organischen oder anorganischen bzw. mineralischen Feststoffpartikeln sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als Stabilisierungsmittel gegen Sedimentation Wasserglas enthalten.

35 Nach vorteilhaften Ausführungsformen bestehen die Feststoffpartikel der sedimentationsstabilen Suspensionen aus Kalkprodukten, wie Kalksteinmehl, Tonmineralien, Bentoniten und/oder aus organischen und/oder anorganischen bzw. mineralischen Pigmenten.

Nach einer besonders vorteilhaften Ausführungsform stellen die erfindungsgemäßen Suspensionen Kalkmilch bzw. Suspensionen von Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Kalkhydrat oder Dolomitkalkhydrat dar.

40 Die erfindungsgemäßen sedimentationsstabilen Suspensionen enthalten besonders vorteilhaft Wasserglas in einer Menge, die einem Zusatz von

(a) 0,5 bis 8 Masse-% und vorzugsweise 1 bis 2 Masse-% festem, 17 bis 20 Masse-% Wasser enthaltenden Wasserglas bzw.

45 (b) 1 bis 19 Masse-% und vorzugsweise 2 bis 5 Masse-% flüssigem Wasserglas von 37 bis 40 ° Bé, jeweils bezogen auf die Trockenmasse des suspendierten Feststoffs der betreffenden Suspension, entspricht.

Unter Wasserglas werden aus entsprechenden Schmelzen erhaltene wasserlösliche Kalium- und Natriumsilicate bzw. deren wäßrige Lösungen verstanden; sie werden auch als Natron- bzw. Kaliwasserglas bezeichnet. Wassergläser sind in fester Form, zumeist als Pulver, sowie in Form viskoser wäßriger 50 Lösungen handelsüblich, die durch Wasserzusatz weiter verdünnt werden können. Diese handelsüblichen flüssigen Wasserglas-Sorten enthalten typischerweise etwa 17 bis 20 Masse-% Wasser.

Erfindungsgemäße Kalkmilch hat vorteilhaft einen Gehalt an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im Bereich von 35 bis 45 Masse-% und vorzugsweise von 38 bis 40 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Kalkmilch ohne 55 Wasserglaszusatz.

Die erfindungsgemäßen Feststoffgemische auf der Basis organischer oder anorganischer bzw. mineralischer Feststoffpartikel, insbesondere aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. Kalkhydrat oder Dolomitkalkhydrat, sind dadurch gekennzeichnet, daß sie festes Wasserglas enthalten, vorteilhaft Wasserglas mit einem Wassergehalt von

etwa 17 bis 20 Masse-% in einer Menge von 0,5 bis 8 Masse-% und vorzugsweise von 1 bis 2 Masse-%, jeweils bezogen auf die Trockenmasse der Feststoffpartikel ohne Zusätze.

Für besondere Verwendungszwecke können die erfindungsgemäßen Suspensionen auch weitere Zusätze, wie z.B. gebrannten Ton, Aktivkohle, Bentonite, etc., enthalten, z.B. Bentonite mit geringem Montmorillonitanteil.

Im Zusammenhang mit der Sedimentationsstabilisierung von Suspensionen durch Wasserglaszusatz wurde im Rahmen der Erfindung ferner gefunden, daß thixotrope Bentonite (z.B. Bentone LT der Fa. Kronos Titan, sowie Polyacrylate, z.B. Rohagit SL 140 der Fa. Röhm-Chemie) bei Dosiermengen von 1 bis 4 Masse-%, bezogen auf die fertige Suspension, z.B. etwa 40-%ige Kalkmilch, die Sedimentation der Suspensionen verhindern können.

Es kann daher in manchen Fällen günstig sein, den sedimentationsstabilen Feststoffsuspensionen bzw. den Wasserglas enthaltenden Feststoffgemischen thixotrope Bentonite und/oder Polyacrylate zuzusetzen, wobei dann zumeist geringere Zusatzmengen an Wasserglas als ohne diese Zusätze zur Stabilisierung erforderlich sind. Die thixotropen Bentonite und/oder Polyacrylate werden vorteilhaft in einer Menge von 1 bis 15 Masse-%, bezogen auf die Masse des Feststoffs der Suspension ohne Zusätze, eingesetzt.

Das Verfahren gemäß der Erfindung zur Herstellung der sedimentationsstabilen Suspensionen ist gekennzeichnet durch

(A) Einmischen von festem Wasserglas oder einer wäßrigen Wasserglaslösung in eine bereits zuvor hergestellte Suspension von organischen oder anorganischen bzw. mineralischen Feststoffpartikeln

oder

(B) Einmischen von festem Wasserglas oder einer wäßrigen Wasserglaslösung in das Ansetzwasser für die betreffende Suspension und anschließendes Einmischen der Feststoffpartikel

oder

(C) Mischen eines trockenen Pulvers der zu suspendierenden Feststoffpartikel mit festem Wasserglas und Suspendieren des Gemischs in Wasser.

Die Herstellung von sedimentationsstabiler Kalkmilch kann gemäß der Erfindung ebenfalls nach verschiedenen Verfahren erfolgen:

(A) Durch Einmischen von festem Wasserglas oder einer wäßrigen Wasserglaslösung in bereits zuvor hergestellte Kalkmilch;

(B) durch Einmischen von festem Wasserglas oder einer wäßrigen Wasserglaslösung in das Ansetzwasser für die Kalkmilch und anschließendes Einmischen des gelöschten Kalks;

(C) durch Mischen von trockenem gelöschtem Kalk bzw. Dolomitkalk mit festem Wasserglas und Suspendieren des Gemischs in Wasser;

(D) durch Einmischen von festem Wasserglas oder einer wäßrigen Wasserglaslösung in das Ansetzwasser für das Löschen von gebranntem Kalk (CaO) bzw. Dolomitkalk und Löschen des Kalks mit diesem Ansetzwasser

oder

(E) durch Mischen von festem Wasserglas mit gebranntem Kalk (CaO) bzw. Dolomitkalk und Löschen des gebrannten Kalks durch Zusatz von Wasser zum Gemisch.

Die Mengen der eingesetzten Stoffe werden dabei so eingestellt, daß die angestrebte Endkonzentration an Wasserglas bzw. Calciumhydroxid resultiert. Dem Fachmann ist dabei geläufig, daß beim Löschen von CaO mit Wasser aufgrund der dabei auftretenden starken Wärmeentwicklung (1156 kJ/kg CaO) ein Teil des zugesetzten Löschwassers verdampft wird und deshalb bei der technischen Herstellung von Calciumhydroxid ein entsprechender Wasserüberschuß anzuwenden ist.

Die Verfahrensweisen B und D sind aus praktischer Sicht besonders vorteilhaft, da sich das Wasserglas im Ansetzwasser, das zum Einmischen von Ca(OH)_2 bzw. zum Löschen von CaO verwendet wird, besonders leicht und schnell lösen läßt.

Bei der Verfahrensweise C resultiert zunächst ein Gemisch des trockenen Feststoffs, z.B. von trockenem gelöschtem Kalk, mit festem Wasserglas, das, ebenso wie die sedimentationsstabilen Suspensionen, handelsfähig ist; es wird ebenfalls vom Erfindungsgegenstand umfaßt. Derartige Gemische müssen lediglich in einer entsprechenden Wassermenge suspendiert werden, um eine sedimentationsstabile Suspension, z.B. eine ca. 40-%ige Kalkmilch, zu erhalten. Bei niedrigeren Kalkmilchkonzentrationen werden höhere Anteile an Wasserglas angewandt.

Die erfindungsgemäße sedimentationsstabile Kalkmilch läßt sich auf praktisch allen Anwendungsgebieten einsetzen, auf denen auch herkömmliche, nicht sedimentationsstabile Kalkmilch verwendet wird, insbesondere als Düngemittel oder als Bindemittel für Anstrichpigmente, zur Küpfenfärberei, zur Abwasseraufbereitung, besonders zur Abtrennung von Sulfaten, z.B. gemäß EP 250 626, zur Trinkwasseraufbereitung, bei der Reinigung von Abgasen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe sowie zur Mörtelherstellung.

Zwei typische handelsübliche Natronwasserglas-Sorten, (Portil^(R)N und Portil^(R)A der Firma Henkel KG, Düsseldorf, DE) besitzen z.B. folgende chemische Zusammensetzung:

5		Portil N	Portil A
	SiO ₂ (Masse-%)	ca. 63	ca. 54
	Na ₂ O (Masse-%)	ca. 19	ca. 27
10	H ₂ O (Masse-%)	ca. 18	ca. 19
	Massenverhältnis		
	SiO ₂ :Na ₂ O	3,3 - 3,4	2,0 - 2,1
	Molverhältnis		
15	SiO ₂ :Na ₂ O	3,4 - 3,5	2,1 - 2,2

Ein typisches handelsübliches Kaliwasserglas (Portil[®]) der Firma Henkel KG, Düsseldorf, DE) besitzt
20 ferner folgende chemische Zusammensetzung:

	SiO ₂ (Masse-%)	ca. 56
25	K ₂ O (Masse-%)	ca. 28
	H ₂ O (Masse-%)	ca. 17
	Massenverhältnis	
	SiO ₂ :K ₂ O	ca. 2,0
30	Molverhältnis	
	SiO ₂ :K ₂ O	ca. 3,1.

35 Die obengenannten handelsüblichen Wasserglas-Sorten sind feste, hydratisierte Produkte, die zu Pulvern vermahlen sind.

Handelsübliche flüssige Standard-Natronwassergläser (Fa. Van Baerle & Co., Chemische Fabrik, Gernsheim/Rhein, DE) haben beispielsweise folgende Kennzahlen:

Grädig- keit (°Bé)	Dichte (g/ml)	Na ₂ O (Masse-%)	SiO ₂ (Masse-%)	H ₂ O (Masse-%)	Massen- verhält- nis SiO ₂ :Na ₂ O	Molver- hältnis SiO ₂ :Na ₂ O	Viskosi- tät (cP)
29-30	1,25-1,27	5,6	21,9	72,5	3,9	4,0	—
37-40	1,34-1,38	8,2	27,3	64,5	3,3	3,41	70-150
40-42	1,38-1,41	9,1	30,0	60,9	3,25	3,35	200-500
48-50	1,49-1,53	12,4	32,4	55,2	2,6	2,68	1000-1700
58-60	1,67-1,71	18,0	37,0	45,0	2,05	2,1	> 50.000

Im Rahmen der Erfindung werden bei Verwendung flüssiger Wasserglas-Sorten vorzugsweise Wasser-
55 gläser mit einer Grädigkeit von 37 bis 40 ° Bé eingesetzt. Es können jedoch mit gleichem Erfolg auch
flüssige Wasserglas-Sorten höherer oder niedrigerer Grädigkeit bzw. Konzentration eingesetzt werden,
wobei die Zusatzmengen an Wasserglas entsprechend umzurechnen sind.

Die Erfindung führt zu dem außerordentlichen Vorteil, insbesondere bei der großtechnischen Herstellung

und Lagerung von Suspensionen, besonders von Kalkmilch, in großen Behältern, daß Röhreinrichtungen entfallen können. Dadurch führt die Erfindung zu einer erheblichen Einsparung von durch Mischeinrichtungen bedingten Investitions- und Energiekosten.

Der Hauptvorteil ist jedoch darin zu sehen, daß die erfindungsgemäß stabilisierten Feststoffsuspensionen eine lange Lagerfähigkeit ohne mechanisches Mischen aufweisen, wobei in vielen Fällen ein Rührwerk überhaupt nicht mehr erforderlich ist. So ist beispielsweise die erfindungsgemäße sedimentationsstabile Kalkmilch mindestens 5 Wochen ohne mechanisches Mischen lagerfähig. Eine Resuspendierung eines eventuell nach längerer Lagerzeit gebildeten Sediments kann beispielsweise auch durch Aufwirbeln mit eingeleiteter Druckluft erfolgen. Damit ermöglicht die Erfindungskonzeption eine außerordentlich hohe Energieeinsparung, da der im erfindungsgemäßen Fall noch erforderliche Misch- bzw. Rühraufwand gegenüber dem einleitend genannten Stand der Technik praktisch nicht mehr ins Gewicht fällt.

Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß erfindungsgemäße Kalkmilch auch bei der Trinkwasseraufbereitung einsetzbar ist, da die geringen Mengen an zugesetztem Wasserglas weit unter den beispielsweise in DE nach der Trinkwasserverordnung zugelassenen Werten liegen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, die sich auf die Herstellung von stabilisierter Kalkmilch beziehen.

Die Prozentangaben sind, soweit nichts anderes angegeben ist, massebezogen (Masse-%).

Beispiel 1

20

Herstellung einer sedimentationsstabilen 40 %-igen Kalkmilch.

Für die Versuche wurde jeweils 40 %-ige Kalkmilch in einer Ansatzmenge von 5 kg hergestellt. Es wurde bei Raumtemperatur gearbeitet.

25 Verfahrensweise A (gemäß Patentanspruch 9 bzw. 12):

In 5 kg 40 %-ige Kalkmilch, die in einem mit Rührwerk versehenen Behälter vorgelegt war, wurden 100 g flüssiges, handelsübliches Natronwasserglas (37 bis 40 ° Bé) eingebracht.

30 Verfahrensweise B (gemäß Patentanspruch 9 bzw. 12):

Das Ansatzwasser wurde in der erforderlichen Menge in einem mit Rührwerk versehenen Behälter vorgelegt und unter Rühren mit 100 g flüssigem, handelsüblichem Natronwasserglas (37 bis 40 ° Bé) versetzt.

35 In beiden Fällen lag entsprechend eine Wasserglaskonzentration von 20 g/kg Kalkmilch bzw. eine Wasserglaskonzentration von 2 %, bezogen auf die 40 %-ige Kalkmilchsuspension, vor, die einer Wasserglaskonzentration von 5 %, bezogen auf die Trockenmasse der Kalkmilch, entspricht, gerechnet als wasserhaltiges Wasserglas.

Bei beiden Versuchsreihen wurden nach 2, 3, 5, 20 bzw. 30 Tagen Stehenlassen ohne Rühren die Aufschlammbarkeit sowie die Serumbildung ermittelt und bewertet.

Zwischen den beiden angewandten Verfahrensweisen bestand kein feststellbarer Unterschied im Ergebnis:

Es bildete sich ein Serumanteil (klarer Überstand auf der stabilisierten Suspension) von maximal 2 bis 5 %, der nach 2 bis 3 Tagen konstant blieb.

45 Die Kalkmilch wurde während der Ruhephase etwas kompakter, zeigte jedoch keine Sedimentation.

Um das Sedimentationsverhalten besser beobachten zu können, wurde der Kalkmilch Pulverkohle einer mittleren Korngröße von 1 mm zugesetzt. Selbst die größten Teilchen zeigten keinerlei Tendenz, sich abzusetzen.

Auch nach 30 Tagen Ruhephase konnte die Kalkmilch ohne großen Energieaufwand aufgerührt werden.

50 Läßt man dieses Gemisch bei Raumtemperatur austrocknen, so bleibt die ursprüngliche Form der angesetzten Suspension erhalten. Der aufgebrochene Körper weist bei visueller Beurteilung eine homogene Verteilung von Kalkhydrat, Aktivkohle und Luftporenraum auf.

Die erfindungsgemäße Kalkmilch konnte ohne Rühren weitgehend sedimentationsfrei gelagert werden. Vor der Entnahme von Kalkmilch aus dem Behälter mußte lediglich kurz gerührt werden, um geringfügige Sedimente aufzurühren.

55 In gleicher Weise durchgeführte Versuche mit einer Dosiermenge an Wasserglas von < 1,5 % führten zu keiner bzw. nur kurzfristigen Stabilisierung. Versuche mit einem Wasserglaszusatz von > 3 % führten zu einer kompakten Masse, die nicht mehr pumpfähig war.

Beispiel 2

In einen Multilift-Container von 5,55 m³ Fassungsvermögen wurden 3,7 t 40 %-ige Kalkmilch eingefüllt. Der Container war mit einer Tauchpumpe mit einer Umwälzleistung von 60 m³/h ausgerüstet. Zu Beginn des Umwälzens wurden der Kalkmilch 74 kg flüssiges, handelsübliches Natronwasserglas (37 bis 40 ° Bé) zugesetzt, worauf die Suspension 24 h umgewälzt wurde.

Die Wasserglas-Konzentration betrug entsprechend 2 %, bezogen auf die Masse der 40-%igen Suspension, bzw. 5 %, bezogen auf den Feststoffanteil der Suspension.

Die Kalkmilch wurde dann 6 Wochen ohne Umwälzung stehengelassen. Die Serumbildung betrug maximal 2 bis 5 %. Bei dem verwendeten Behälter betrug die Höhe des klaren Überstands etwa 3 cm bei einer Füllhöhe von 1 m.

Danach ließ sich die Kalkmilch durch die Umwälzeinrichtung problemlos und rasch aufrühren.

Die Versuche wurden bei Außentemperaturen im Bereich von etwa 10 bis etwa 22 °C durchgeführt.

Eine Temperaturerhöhung auf etwa 40 °C während des Umwälzens hatte, ebenso wie eine leichte Frosteinwirkung (- 3 °C), keine negative Auswirkung auf die Suspensionsstabilität.

Eine geringfügige Verdünnung mit Regenwasser (Zusatz von 150 bis 200 l entsprechend einer Verdünnung von ca. 5 %) beeinflusste die Suspensionsstabilität ebenfalls nicht.

Die in den oben angegebenen Beispielen erhaltenen Kalkmilchsuspensionen zeigten ferner keinerlei Beeinträchtigung der chemischen Reaktivität, z.B. bei der Abwasserbehandlung. Das Sedimentationsverhalten der erhaltenen Fällungsschlämme war besser als bei Einsatz normaler Kalkmilch.

Beispiel 3

In einem 5 l-Gebinde wurde Wasser vorgelegt, dem 2 % flüssiges Wasserglas (37 bis 40 ° Bé) zugemischt wurden. Anschließend wurde die erforderliche Menge Feinkalk (CaO) so eingerührt, daß eine 40-%ige Kalkmilch daraus entstand. Verdampfungsverluste von Wasser wurden ergänzt.

Die Ergebnisse entsprachen denen von Beispiel 1.

Beispiel 4

Es wurde ein homogenes Gemisch aus Kalkhydrat (977 g Ca(OH)₂) und festem Wasserglas (Portil N) (23 g) hergestellt. In einem Eimer wurde die erforderliche Wassermenge vorgelegt, um eine 40-%ige Kalkmilch zu erhalten, worauf das homogene Gemisch langsam zugesetzt wurde. Durch Rühren konnte eine stabilisierte Suspension hergestellt werden.

Die Ergebnisse entsprachen denen der Beispiele 1 und 3.

Die in den Beispielen 1 und 2 eingesetzte bzw. hergestellte 40 %-ige Kalkmilch hatte folgende chemische Zusammensetzung:

	Masse-%
Wasser	60
Ca(OH) ₂	38
Mg(OH) ₂	0,4
SiO ₂	0,4
Fe ₂ O ₃	0,1
Al ₂ O ₃	0,1.

Die Kalkmilch besaß ferner folgende physikalische Eigenschaften:

Neutralisationsäquivalent	10 mol/kg
Dichte	1,24 kg/l
pH-Wert	12,5
Viskosität (Brookfield-Viskosimeter LVT, 25 °C)	2000 mPa·s.

Die Kalkmilch besaß folgende Korngrößenverteilung:

< 32 µm	ca. 97 %
< 16 µm	ca. 89 %
< 8 µm	ca. 67 %
< 4 µm	ca. 41 %
< 2 µm	ca. 20 %.

Die Erfindungskonzeption führt, wie insbesondere auch aus den obigen Beispielen hervorgeht, gegenüber der herkömmlichen Technologie zu erheblichen verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Vorteilen.

Die erfindungsgemäße Kalkmilch ist bei üblichen Lagerungstemperaturen mindestens 5 Wochen ohne mechanische Umwälzung sedimentationsstabil und kann auch nach längerer Lagerzeit leicht und vollständig aufgerührt werden. Bei Kleingebinden bis etwa 1 t ist daher sogar eine mechanische Mischeinrichtung entbehrlich.

Neben den verfahrenstechnischen Vorteilen führt die Erfindung folglich zu erheblichen Energie- und damit Kosteneinsparungen, vor allem aufgrund eingesparter Mischenergie.

Hinzukommt, daß Wasserglas ein nichttoxisches, sogar für die Trinkwasseraufbereitung geeignetes Produkt ist, das in großen Mengen preiswert zur Verfügung steht.

Patentansprüche

1. Sedimentationsstabile wäßrige Suspensionen von organischen oder anorganischen bzw. mineralischen Feststoffpartikeln, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Stabilisierungsmittel gegen Sedimentation Wasserglas enthalten.
2. Sedimentationsstabile Suspensionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mineralischen Feststoffpartikel aus Kalkprodukten, Tonmineralien, Bentoniten, Pigmenten und/oder Aktivkohle bestehen.
3. Sedimentationsstabile Suspensionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie wäßrige Suspensionen von Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) oder Dolomitmalkhydrat bzw. Kalkmilch darstellen.
4. Sedimentationsstabile Suspensionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Stabilisierungsmittel Natronwasserglas und/oder Kaliwasserglas enthalten.
5. Sedimentationsstabile Suspensionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Wasserglas in einer Menge enthalten, die einem Zusatz von
 - (a) 0,5 bis 8 Masse-% festem, 17 bis 20 Masse-% Wasser enthaltenden Wasserglas
bzw.
 - (b) 1 bis 19 Masse-% flüssigem Wasserglas von 37 bis 40 ° Bé ,
 jeweils bezogen auf die Masse des suspendierten Feststoffs der betreffenden Suspension, entspricht.
6. Sedimentationsstabile Suspensionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Wasserglas in einer Menge enthalten, die einem Zusatz von
 - (a) 1 bis 2 Masse-% festem, 17 bis 20 Masse-% Wasser enthaltenden Wasserglas
bzw.
 - (b) 2 bis 5 Masse-% flüssigem Wasserglas von 37 bis 40 ° Bé ,

jeweils bezogen auf die Masse des suspendierten Feststoffs der betreffenden Suspension,
entspricht.

5

7. Sedimentationsstabile Suspensionen von Kalkmilch nach einem der Ansprüche 2 bis 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Ca(OH)_2 bzw. Dolomitkalkhydrat von bis zu 45 Masse-% und vorzugsweise von 38 bis 40 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Kalkmilch ohne Wasserglaszusatz.

10

8. Sedimentationsstabile Suspensionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie thixotrope Bentonite und/oder Polyacrylate enthalten.

15

9. Sedimentationsstabile Suspensionen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie thixotrope Bentonite und/oder Polyacrylate in einer Menge von 1 bis 15 Masse-%, bezogen auf die Masse des Feststoffs der Suspension ohne Zusatz, enthalten.

20

10. Verfahren zur Herstellung der sedimentationsstabilen Suspensionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch

(A) Einmischen von festem Wasserglas oder einer wäßrigen Wasserglaslösung in eine bereits zuvor hergestellte Suspension von organischen oder anorganischen bzw. mineralischen Feststoffpartikeln

25

oder

(B) Einmischen von festem Wasserglas oder einer wäßrigen Wasserglaslösung in das Ansetzwasser für die betreffende Suspension und anschließendes Einmischen der Feststoffpartikel

30

oder

(C) Mischen eines trockenen Pulvers der zu suspendierenden Feststoffpartikel mit festem Wasserglas und Suspendieren des Gemischs in Wasser.

35

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß Feststoffpartikel aus Kalkprodukten, Tonmineralien, Bentoniten, Pigmenten und/oder Aktivkohle eingesetzt werden.

40

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11 zur Herstellung von sedimentationsstabiler Kalkmilch, gekennzeichnet durch

45

(A) Einmischen von festem Wasserglas oder einer wäßrigen Wasserglaslösung in bereits zuvor hergestellte Kalkmilch

oder

50

(B) Einmischen von festem Wasserglas oder einer wäßrigen Wasserglaslösung in das Ansetzwasser für die Kalkmilch und anschließendes Einmischen des gelöschten Kalks

oder

55

(C) Mischen von trockenem gelöschtem Kalk bzw. Dolomitkalk mit festem Wasserglas und Suspendieren des Gemischs in Wasser

oder

(D) Einmischen von festem Wasserglas oder einer wäßrigen Wasserglaslösung in das Ansetzwasser für das Löschen von gebranntem Kalk (CaO) bzw. Dolomitmalk und Löschen des Kalks mit diesem Ansetzwasser

oder

(E) Mischen von festem Wasserglas mit gebranntem Kalk (CaO) bzw. Dolomitmalk und Löschen des gebrannten Kalks mit Wasser.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Natronwasserglas und/oder Kaliwasserglas eingesetzt werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserglas in einer Menge eingesetzt wird, die einem Zusatz von

(a) 0,5 bis 8 Masse-% festem, 17 bis 20 Masse-% Wasser enthaltenden Wasserglas

bzw.

(b) 1 bis 19 Masse-% flüssigem Wasserglas von 37 bis 40 ° Bé ,

jeweils bezogen auf die Masse des suspendierten Feststoffs der betreffenden Suspension,

entspricht.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserglas in einer Menge eingesetzt wird, die einem Zusatz von

(a) 1 bis 2 Masse-% festem, 17 bis 20 Masse-% Wasser enthaltenden Wasserglas

bzw.

(b) 2 bis 5 Masse-% flüssigem Wasserglas von 37 bis 40 ° Bé,

jeweils bezogen auf die Masse des suspendierten Feststoffs der betreffenden Suspension,

entspricht.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, gekennzeichnet durch Einsatz bzw. Herstellung einer Kalkmilch mit einem Gehalt an Ca(OH)_2 bzw. Kalkhydrat oder Dolomitmalkhydrat von bis zu 45 Masse-% und vorzugsweise von 38 bis 40 Masse-%, bezogen auf die Trockenmasse der Kalkmilch ohne Wasserglaszusatz.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß thixotrope Bentonite und/oder Polyacrylate in die Suspension eingebracht werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die thixotropen Bentonite und/oder Polyacrylate in einer Menge von 1 bis 15 Masse-%, bezogen auf die Masse des Feststoffs der Suspension ohne Zusatz, eingesetzt werden.

19. Feststoffgemische zur Herstellung sedimentationsstabiler wäßriger Suspensionen auf der Basis organischer oder anorganischer bzw. mineralischer Feststoffpartikel, dadurch gekennzeichnet, daß sie festes Wasserglas enthalten.

20. Feststoffgemische nach Anspruch 19, insbesondere aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. Kalkhydrat oder Dolomitkalkhydrat, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 8 Masse-% festes Wasserglas mit einem Wassergehalt von 17 bis 20 Masse-%, bezogen auf die Masse der Feststoffpartikel ohne Zusatz, enthalten.
- 5 21. Feststoffgemische nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 2 Masse-% festes Wasserglas mit einem Wassergehalt von 17 bis 20 Masse-%, bezogen auf die Masse der Feststoffpartikel ohne Zusatz, enthalten.
- 10 22. Feststoffgemische nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie thixotrope Bentonite und/oder Polyacrylate enthalten.
- 15 23. Feststoffgemische nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie thixotrope Bentonite und/oder Polyacrylate in einer Menge von 1 bis 15 Masse-%, bezogen auf die Masse des Feststoffs der Suspension ohne Zusätze, enthalten.
- 20 24. Verwendung der Feststoffgemische auf der Basis von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. Kalkhydrat oder Dolomitkalkhydrat nach einem der Ansprüche 20 bis 23 zur Herstellung von Kalkmilch.
- 25 25. Verwendung von Wasserglas sowie ggfs. von thixotropen Bentoniten und/oder von Polyacrylaten als Stabilisierungsmittel für wäßrige Suspensionen von organischen oder anorganischen bzw. mineralischen Feststoffpartikeln gegen Sedimentation, insbesondere von Kalkmilch.
- 30 26. Wasserglas zur Verwendung als Stabilisierungsmittel für organische und anorganische bzw. mineralische Feststoffpartikel in wäßrigen Suspensionen gegen Sedimentation, insbesondere für die Sedimentationsstabilisierung von Kalkmilch.
- 35 27. Verwendung von sedimentationsstabilisierter Kalkmilch nach einem der Ansprüche 2 bis 9 als Düngemittel, als Bindemittel für Anstrichpigmente, zur Küpfenfärberei, zur Abwasseraufbereitung, zur Trinkwasseraufbereitung, als säurebindendes Mittel bei der Abgasreinigung sowie zur Mörtelherstellung.
- 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 1127

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-3 778 494 (J.L. HELSER) * Spalte 3, Zeile 17 - Spalte 4, Zeile 13; Ansprüche **	1-7, 10-16, 19-21, 24-27	C 01 F 11/02 B 01 F 17/00 C 09 C 1/02
Y	US-A-3 778 494 (* idem *)	8,9,17,18, 22,23	
Y	EP-A-0 285 771 (BENCKISER-KNAPSACK) * Seite 3, Zeile 19 - Zeile 23 **	8,9,17,18, 22,23	
A	EP-A-0 285 771 (* Seite 2, Zeile 43 - Zeile 50 *)	1-7, 10-16, 19-21, 24-27	
X	GB-A-804 140 (DEUTSCHE GOLD UND SCHEIDEAN- STALT) * das ganze Dokument **	1-7, 10-16, 19-21, 24-27	
X	GB-A-11 799 (A.D. 1912) * das ganze Dokument **	1-27	
A	DE-B-1 245 825 (K. POSSEKEL ET AL.)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		29 Oktober 91	ZALM W.E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			